

JP-A-59-21557

Laid-Open Date: February 3, 1984

Application No.: 57-129880

Application Date: July 26, 1982

5 Applicant: Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha
NOF Corporation

1. Title of the Invention:

Dry Shrinkage Reducing Agent For Cement

10

2. Claims

1. A dry shrinkage reducing agent for cement which comprises a compound represented by the formula:



15 (wherein R represents a residue of a compound having n active oxygens; AO represents an oxyalkylene group having 3 to 4 carbon atoms, $n \times a = 1$ to $10n$, $n \times b = 1$ to $10n$, and $n = 2$ to 8 , AO may be a random adduct or a block adduct).

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-21557

⑬ Int. Cl.³
C 04 B 13/24

識別記号
厅内整理番号
6542-4G

⑭ 公開 昭和59年(1984)2月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ セメントの乾燥収縮防止剤

⑯ 特願 昭57-129880

⑰ 出願 昭57(1982)7月26日

⑱ 発明者 安藤哲也

東京都杉並区久我山5-17-21

⑲ 発明者 松本雅夫

町田市成瀬2669-5

⑳ 発明者 高野義教

横須賀市追浜東町3-49

㉑ 発明者 秋本新一

町田市金森1793-3

㉒ 出願人 電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

㉓ 出願人 日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

㉔ 代理人 弁理士 鈴木定子

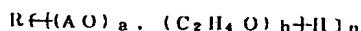
明細書

1. 発明の名称

セメントの乾燥収縮防止剤

2. 特許請求の範囲

一般式、



(ただし、Rはn個の活性水素をもつ化合物の残基、AOは炭素数3~4のオキシアルキレン基で、 $n \times a = 1 \sim 10 n$, $n \times b = 1 \sim 10 n$, $n = 2 \sim 8$ であり、ランダム付加物でもブロック付加物でもよい)で示される化合物からなるセメントの乾燥収縮防止剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、セメント、コンクリートの凝結硬化に伴う乾燥収縮現象を防止するための混和剤に関するものである。

一般に、セメント、コンクリートは凝結硬化するに、収縮する傾向があり、これはセメントモルタル、コンクリートの最大の欠点であり、ひびわれ発生の原因となっている。従来からこの

セメント硬化体の乾燥収縮を低減するために、セメント膨張剤も使用されているが、セメント硬化体がセメント膨張剤により膨張した後、乾燥条件下において収縮を大幅に減少させることは困難であった。

又、セメント分散剤として各種界面活性剤が用いられ、セメントの練り混ぜ水を減少させ、セメント硬化体の乾燥収縮を若干少なくすることは可能であるが、大幅な収縮低減は望めなかつた。

また、特公昭56-51148号にはポリオキシアルキレンアルキルエーテルが開示されているが、これらの化合物は末端にアルキル基が存在することにより、セメントとの混練時に空気を連行しがちであり、また至適使用量がかなり多く、未だ充分な乾燥収縮防止剤とはいえない得なかつた。

本発明者らはセメント硬化体のより優れた乾燥収縮防止剤を開発すべく研究を重ねた結果、特定の構造をもつポリオキシアルキレン誘導体がより優れた乾燥収縮防止効果と空気連行防止効果を有することを見出して本発明を完成するに至つた。

特開昭59-21557(2)

以下、本発明について詳細に説明する。本発明に係る化合物は一般式、

$R-E-(AO)_a \cdot (C_2H_4O)_b + H \cdot J_n$ で表されるものである。ここで R は n 個の活性水素をもつ化合物の残基、 AO はオキシプロピレン基及び/又はオキシブチレン基を示し、 $n \times a = 1 \sim 10n$ 、 $n \times b = 1 \sim 10n$ 、 $n = 2 \sim 8$ であり、 (AO) と (C_2H_4O) の付加方法はランダム付加でもブロック付加でも差支えない。

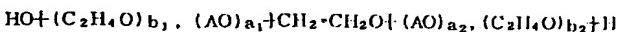
具体的には 2 ~ 8 個の活性水素を有する化合物にエチレンオキシドとプロピレンオキシド及び/又はブチレンオキシドとをランダム状又はブロック状に付加させることにより容易に得ることができる。

2 ~ 8 個の活性水素を有する化合物としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、マンノース、キシロース、グルコース、フラクト

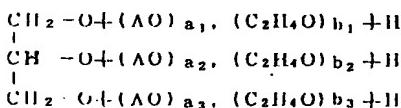
ース、シュークロース、トレハロース等の多糖アルコール類、アンモニア、エチレンジアミン、メチルアミン、エチルアミン等のアミン類などを挙げることができる。

本発明の乾燥収縮防止剤において、 AO で示されるオキシアルキレン基について、炭素数を 3 ~ 4 に限定した理由は、炭素数が 5 以上のものを用いると、セメント混練水に溶けにくくなり、又、モルタル、コンクリートに気泡が多く混入し、セメント硬化体の強度低下の原因となるためである。又、エチレンオキシドは活性水素をもつ化合物に 1 モル以上、活性水素の 10 倍モル以下に付加させる必要があり、炭素数 3 ~ 4 のアルキレンオキシドも同様である。 a 及び b がこの範囲をはずる場合はモルタル、コンクリートの練り混ぜ時の混入気泡が多くなり、強度が低下し、しかも乾燥収縮防止効果が小さい。

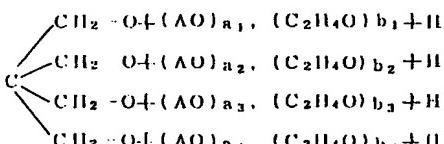
本発明にあっては活性水素を有する化合物としてエチレングリコールを用いれば、



なる化合物が得られる。ここで $a_1 + a_2 = 1 \sim 20$ 、 $b_1 + b_2 = 1 \sim 20$ であり、 a_1 あるいは a_2 の一方が 0 の場合も含まれる。3 個以上の活性水素を有する化合物、例えばグリセリンを用いれば次式に示す化合物（以下化合物 G とする）が得られる。



ここで、 $a_1 + a_2 + a_3 = 1 \sim 30$ 、 $b_1 + b_2 + b_3 = 1 \sim 30$ であり、 a_1 、 a_2 、 a_3 のうち 1 個あるいは 2 個が 0、 b_1 、 b_2 、 b_3 のうち 1 個あるいは 2 個が 0 の場合も含まれる。また、ベンタエリスリトールを用いれば次式に示す化合物（以下化合物 P とする）が得られる。ここで



ここで $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 1 \sim 40$ 、 $b_1 + b_2 + b_3 + b_4 = 1 \sim 40$ であり、 $a_1 \sim a_4$ のうち 1 ~ 3

個が 0、 $b_1 \sim b_4$ のうち 1 ~ 3 個が 0 の場合も含まれる。

本発明に係る乾燥収縮防止剤はセメントモルタル又はコンクリート等の配合に添加使用するに際し、セメント重量に対し 0.05 ~ 1.0 重量%、好ましくは 0.1 ~ 5 重量%、より好ましくは 0.5 ~ 3 重量%である。微量に過ぎれば効果が発現せず、過大な量はセメント硬化体の強度低下をきたす。

本発明の乾燥収縮防止剤は普通ポルトランドセメント、各種混合セメント、膨張セメント、急硬セメント、アルミナセメント等のすべての水硬性セメントに用いることができる。又、各種セメント混和剤、例えばナフタリンスルホン酸のホルマリン縮合物等の減水剤、リグニンスルホン酸塩等の AE 減水剤、AE 剤、各種消泡剤との併用は乾燥収縮防止により効果的である。

以下、実施例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

普通ポルトランドセメント及び乾燥標準砂を使

用し、セメント砂比 = 1 : 2、水セメント比 = 6 : 1.0、表 1 の実施例 1 に示す本発明乾燥収縮防止剤をセメントに対し 1 重量% 配合した。次いで、J I S R 5201 準じてモルタルミキサーを用いて混練し、4 × 4 × 16 cm の型枠中に流し込んだ。材令 1 日で脱型し、材令 7 日迄 20 °C で水中養生し、以後 20 °C、相対湿度 50 % の条件下に放置した。材令 35 日の圧縮強度を J I S R - 5201 準じて測定し、表 1 に示した。また乾燥材令 7 日及び 28 日の乾燥収縮率をコンパレーター法を用いて長さ変化として測定し、% で表し表 1 に示した。

実施例 2 ~ 9 及び比較例 1 ~ 5

乾燥収縮防止剤の種類を表 1 に示す化合物に変えた以外は実施例 1 と同様にしてモルタルを作り、乾燥収縮率及び圧縮強度を試験してその結果を表 1 に併記した。

表 1

	乾燥収縮防止剤の種類	乾燥収縮率(%)		圧縮強度 材令 35 日 kg/cm ²
		材令 7 日	材令 28 日	
実 施 例	1 HO + (C ₃ H ₆ O) ₇ , (C ₂ H ₄ O) ₃ + H ランダム重合物	0.041	0.085	420
	2 HO + (C ₃ H ₆ O) ₅ , (C ₂ H ₄ O) ₅ + H *	0.039	0.077	418
	3 HO + (C ₃ H ₆ O) ₅ , (C ₂ H ₄ O) ₁₅ + H *	0.044	0.081	411
	4 HO + (C ₄ H ₈ O) ₂ , (C ₂ H ₄ O) ₁₀ + H *	0.039	0.076	406
	5 HO - (C ₂ H ₄ O) _{b1} - (C ₃ H ₆ O) _{a0} - (C ₂ H ₄ O) _{b2} - H b ₁ + b ₂ = 4 ブロック重合物	0.048	0.083	406
	6 HO - (C ₃ H ₆ O) _{a1} - (C ₂ H ₄ O) ₃ - (C ₃ H ₆ O) _{a2} - H a ₁ + a ₂ = 6 ブロック重合物	0.051	0.085	403
	7 化合物 G ランダム重合物、A = C ₃ H ₆ a ₁ + a ₂ + a ₃ = 12, b ₁ + b ₂ + b ₃ = 3	0.045	0.079	402
	8 化合物 P ランダム重合物、A = C ₃ H ₆ a ₁ + a ₂ + a ₃ + a ₄ = 16, b ₁ + b ₂ + b ₃ + b ₄ = 8	0.050	0.082	407
	9 HO + (C ₂ H ₄ O) ₄ , (C ₃ H ₆ O) ₁ + H ランダム重合物	0.050	0.084	405
比 較 例	1 無 添加	0.078	0.148	419
	2 HO + C ₂ H ₄ O + H	0.082	0.138	401
	3 HO + C ₃ H ₆ O + H	0.076	0.141	407
	4 HO + C ₂ H ₄ O) _{b1} - (C ₃ H ₆ O) _{a0} - (C ₂ H ₄ O) _{b2} - H ブロック重合物 b ₁ + b ₂ = 6	0.061	0.130	353
	5 CH ₃ -O + (C ₃ H ₆ O) ₇ , (C ₂ H ₄ O) ₃ + H ランダム重合物	0.063	0.128	396

特開昭59- 21557(4)

注) AE減水剤はボブリスNo.5L(商品名)を用いた。

表 3

材令	乾燥収縮率(%)				
	1日	3日	7日	14日	28日
実施例10	0.0050	0.0095	0.0135	0.0285	0.0300
比較例6	0.0090	0.0175	0.0260	0.0460	0.0585

実施例10及び比較例6

$\text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3 + (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_7 + \text{H}$ の構造の乾燥収縮防止剤をセメントに対して2重量%添加し、最大寸法2.5mmの骨材を用い、表2に示す配合でコンクリートを練り混ぜ、 $10 \times 10 \times 40\text{cm}$ の供試体を作成し、材令1日で脱型し、材令7日まで 20°C で水中養生し、以降 20°C 、65%RHの条件下に放置し、乾燥収縮率を測定し、その結果を表3に示した。

別に、比較例6として乾燥収縮防止剤を加えない以外は実施例9と同様にしてコンクリートを練り混ぜ、実施例10と同様にして供試体を作成、養生し、乾燥収縮率を測定した。配合比を表2に、測定結果を表3に併記した。

表 2

スラブ (cm)	空気量 (%)	w_c (%)	s_a (%)	単位量(kg/m^3)						
				水	普通 セメント	砂	砂利	AE減水 剤	乾燥 収縮 防止剤	
実施例10	16	4.1	55	42	165	300	758	1067	0.75	6
比較例6	14	3.8	55	42	165	300	758	1067	0.75	0

特許出願人 電気化学工業株式会社
(外1名)

代理人弁理士 鈴木 定子